

D2

Original document

LIQUID CRYSTAL PHASE

Patent number: JP8104869
Publication date: 1996-04-23
Inventor: TARUMI KAZUAKI; MATEIASU
BUREEMAA

Also published as

US5599480

Applicant: MERCK PATENT GMBH

Classification:

- international: C09K19/30; C09K19/42; G02F1/13;
G09F9/35

- european:

Application number: JP19950211406 19950728

Priority number(s): DE19944426798 19940728; DE19944428478
19940811; DE19944444813 19941215

View INPADOC patent familyReport a data error

Abstract not available for JP8104869

Abstract of corresponding document: **US5599480**

The invention relates to a liquid-crystalline medium based on a mixture of polar compounds having negative dielectric anisotropy, which contains at least 1 compound of the formula I (I) in which R1 and R2 are each, independently of one another, H, an unsubstituted alkyl or alkenyl radical having up to 18 carbon atoms in which one or more non-adjacent CH2 groups may be replaced by a radical selected from the group consisting of -O-, -S-, and -C 3BOND C-, and the use thereof for active matrix displays based on the ECB effect.

Data supplied from the *esp@cenet* database - WorldwideDescription of corresponding document: **US5599480**

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention relates to a liquid-crystalline medium based on a mixture of polar compounds having negative dielectric anisotropy, which contains at least 1 compound of the form ##STR2## in which R@1 and R@2 are each, independently of one another,

1. Liquid-crystalline medium based on a mixture of polar compounds having negative dielectric anisotropy, having a birefringence between 0.04 and 0.10, comprising at least one compound of the formula I ##STR28## with a total of 4 or more compounds selected from formulae I and II ##STR29## and a total of two or more compounds of formula III ##STR30## in which R@1 and R@2 are each, independently of one another, H, an unsubstituted alkyl or alkenyl radical having up to 18 carbon atoms in which one or more non-adjacent CH₂ groups may be replaced by a radical selected from the group consisting of --O--, --S-- and --C.tbd.C--.
2. Liquid-crystalline medium according to claim 1, which contains one or more compounds of the formula II: ##STR31## in which R@1 and R@2 are as defined in claim 1.
3. Liquid-crystalline medium according to claim 1, characterized in that it contains at least 2 compounds of the formula I.
4. Liquid-crystalline medium according to one of claim 1, characterized in that the proportion of compounds of the formula I in the mixture as a whole is at least 15% by weight.
5. Liquid-crystalline medium according to one of claim 2, characterized in that the proportion of compounds of the formula II in the mixture as a whole is at least 30% by weight.
6. Liquid-crystalline medium according to claim 1, characterized in that the proportion of compounds of the formula III in the mixture as a whole is from 10 to 50% by weight.
7. Liquid-crystalline medium according to claim 1, characterized in that it contains at least 3 compounds selected from the formulae IIIa and IIIb ##STR32## in which alkyl is C₁ alkyl.
8. Liquid-crystalline medium according to claim 7, characterized in that it contains at least 1 compound of the formula IIIa and at least 1 compound of the formula IIIb.
9. Liquid-crystalline medium according to claim 1, characterized in that it essentially comprises
15-30% by weight of one or more compounds of the formula I,
30-70 % by weight of one or more compounds of the formula II and
10-50% by weight of one or more compounds of the formula III.
10. Liquid-crystalline medium according to claim 1, characterized in that it additionally contains one or more compounds selected from the formulae V to IX: ##STR33## in which R@1 and R@2 are as defined in claim 1, and m and n are each 0 or 1.
11. Electro-optical display having active matrix addressing based on the ECB effect, characterized in that it contains, as dielectric, a liquid-crystalline medium according to claim 1.

12. Liquid crystalline medium according to claim 1 in which the birefringence is between 0.05 and 0.09.

13. Liquid crystalline medium according to claim 1 in which the dielectric anisotropy between -0.5 and -5.

14. Liquid crystalline medium according to claim 13 in which the dielectric anisotropy between -3.0 and -4.5.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-104869

(43)公開日 平成8年(1996)4月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 19/30		9279-4H		
19/42		9279-4H		
G 0 2 F 1/13	5 0 0			
G 0 9 F 9/35		7426-5H		

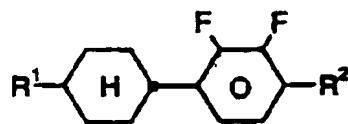
審査請求 未請求 請求項の数13 F D 外国語出願 (全 35 頁)

(21)出願番号	特願平7-211406	(71)出願人	591032596 メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ ト ベシュレンクテル ハフトング Merck Patent Gesell schaft mit beschrae nkter Haftung ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム シュタット フランクフルター シュトラ ーセ 250 # Frankfurter Str. 250, D-64293 Darms tadt, Federal Republ ic of Germany
(22)出願日	平成7年(1995)7月28日	(74)代理人	弁理士 葛和 清司 (外1名) 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	P 4 4 2 6 7 9 8. 3		
(32)優先日	1994年7月28日		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31)優先権主張番号	P 4 4 2 8 4 7 8. 0		
(32)優先日	1994年8月11日		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31)優先権主張番号	P 4 4 4 4 8 1 3. 9		
(32)優先日	1994年12月15日		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54)【発明の名称】 液晶相

(57)【要約】

【課題】 本発明は、従来技術が付随する問題点が解消または減少されている、負の誘電異方性を有する極性化合物の混合物を基材とする液晶媒体およびこの液晶媒体を誘電体として使用したECB効果に基づき駆動する能動的マトリックスディスプレイを提供することに関する*



式中、R¹およびR²はそれぞれ、相互に独立して、Hであるか、または18個までの炭素原子を有する未置換のアルキル基またはアルケニル基であり、この基中に存在

*ものである。

【解決手段】 液晶混合物に、下記式Iで表わされる化合物の少なくとも1種を含有させることによって、上記課題が達成された：

【化1】

(I)

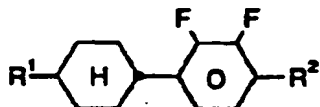
する1個のCH₂基または隣接していない2個以上のCH₂基は、-O-、-S-および-C≡C-からなる群から選択される基により置き換えられていてもよい。

1

2

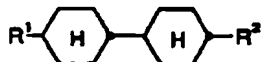
【特許請求の範囲】

【請求項1】 負の誘電異方性を有する極性化合物の混*



式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ、相互に独立して、H であるか、または 18 個までの炭素原子を有する未置換のアルキル基またはアルケニル基であり、この基中に存在する 1 個の CH_2 基または隣接していない 2 個以上の CH_2 基は、 $-O-$ 、 $-S-$ および $-C\equiv C-$ からなる群から選択される基により置き換えられていてもよい、で表わされる化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする液晶媒体。

【請求項2】 式 I I :

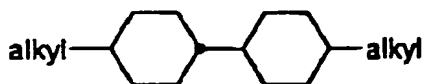


式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ、相互に独立して、請求項 1 に記載の意味の 1 つを有する、で表わされる化合物の 1 種または 2 種以上をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の液晶媒体。

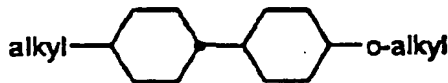
【請求項4】 式 I および式 I I から選択される化合物の 4 種または 5 種以上および式 I I I で表わされる化合物の 2 種または 3 種以上から本質的になることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の少なくとも 1 項に記載の液晶媒体。

【請求項5】 少なくとも 2 種の式 I で表わされる化合物を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の少なくとも 1 項に記載の液晶媒体。

【請求項6】 全体としての混合物中の式 I で表わされる化合物の割合が、少なくとも 15 重量%であることを 30 特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の液晶★



(IIIa)



(IIIb)

式中、alkyl は C_{1-6} -アルキルである。

【請求項10】 式 I I I a で表わされる化合物の少なくとも 1 種および式 I I I b で表わされる化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする、請求項 9 に記載の液晶媒体。

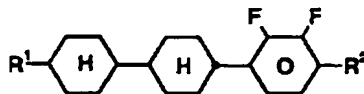
【請求項11】 15 ~ 30 重量%の式 I で表わされる化合物の 1 種または 2 種以上、30 ~ 70 重量%の式 I I で表わされる化合物の 1 種または 2 種以上、および 1

* 化合物を基材とする液晶媒体であって、式 I :

【化1】

(I)

※ 【化2】



(II)

10 式中、 R^1 および R^2 は上記定義のとおりである、で表わされる化合物の 1 種または 2 種以上をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の液晶媒体。

【請求項3】 式 I I I :

【化3】

(III)

★媒体。

20 【請求項7】 全体としての混合物中の式 I I で表わされる化合物の割合が、少なくとも 30 重量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の液晶媒体。

【請求項8】 全体としての混合物中の式 I I I で表わされる化合物の割合が、10 ~ 50 重量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の液晶媒体。

【請求項9】 下記式 I I I a および式 I I I b で表わされる化合物から選択される少なくとも 2 種の化合物を含有することを特徴とする、請求項 3 に記載の液晶媒体 :

【化4】

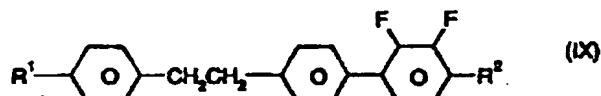
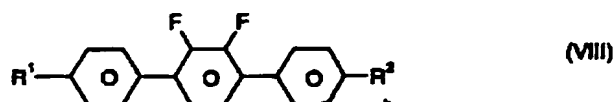
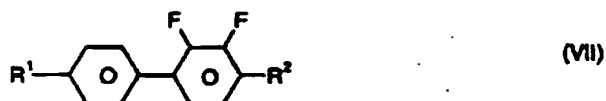
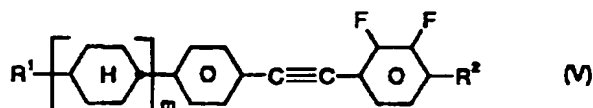
0 ~ 50 重量%の式 I I I で表わされる化合物の 1 種または 2 種以上、から本質的になることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の液晶媒体。

【請求項12】 下記式 V ~ I X から選択される化合物の 1 種または 2 種以上をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の液晶媒体 :

【化5】

3

4



式中、 R^1 および R^2 は上記定義のとおりであり、そして
 m および n はそれぞれ、0または1である。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか1項に記載
 の液晶媒体を、誘電体として含有することを特徴とす
 る、ECB効果に基づくアクティブマトリックスアドレ
 シングを備えた電気光学ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、負の誘電異方性を有す
 る極性化合物の混合物を基材とする液晶媒体、特にEC
 B効果に基づくアクティブマトリックスアドレッシング
 を備えた電気光学ディスプレイ用の負の誘電異方性を有
 する極性化合物の混合物を基材とする液晶媒体に関する
 ものである。

【0002】

【従来の技術】 電氣的に制御された複屈折の原理、EC
 B効果またはDAP効果（整列相の変形）は、1971
 年に初めて開示された（M.F. SchieckelおよびK. Fahre
 nschonによる“Deformation of nematic liquid crysta
 ls with vertical orientation in electrical field
 s”、Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912）。これに続い
 て、J.F. Kahnによる論文（Appl. Phys. Lett. 20 (197
 2), 1193）ならびにG. LabrunieおよびJ. Robertによる
 論文（J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869）が発表され
 た。

【0003】 J. RobertおよびF. Clercによる論文（SID
 80 Digest Techn. Papers (1980), 30）、J. Ducheneによる
 論文（Displays 7 (1986), 3）およびH. Schadtによる
 論文（SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244）に
 は、ECB効果に基づく高度情報表示素子に使用するこ

とができるためには、液晶媒体は大きい弾性定数比値
 K_3/K_1 、大きい光学異方性値 n および $-0.5 \sim -5$
 の誘電異方性値を有していなければならないことが示さ
 れている。ECB効果に基づく電気光学表示素子は、ホ
 メオトロピック配向を有する。

【0004】 この効果を、電気光学表示素子に工業的に
 適用するには、多くの要件を満たさなければならない
 LC相が必要である。この場合に、水分、空気および物理
 的影響、例えば熱、赤外部、可視部および紫外部の照射
 線、ならびに交流および直流電場などに対する化学的安
 定性が特に重要である。工業的に使用することができる
 LC相には、さらにまた適当な温度範囲にある液晶中間
 相および特に低温において低粘度を有することが要求さ
 れる。

【0005】 液晶中間相を有するものとして従来開示さ
 れた一連の化合物の中で、単独でこれらの要件の全部を
 満たす化合物は無い。従って一般に、LC相として使用
 することができる材料を得るためには、2～25種、好
 ましくは3～18種の化合物の混合物が調製される。し
 かしながら、実質的に負の誘電異方性および適度の長期
 間安定性を有する液晶材料はこれまで入手できなかった
 ことから、この方法では、理想的な相は容易に得ること
 はできない。

【0006】 マトリックス液晶ディスプレイ（MLCデ
 ィ스플레이）は公知である。各画素をそれぞれ切り換え
 るために使用できる非線型素子の例には、能動的素子
 （すなわち、トランジスター）がある。この素子は、
 「アクティブマトリックス」（active matrix）と称され、2つのタイプに分類することができ
 る：

1. 基板としてのシリコンウエファー上のMOS (金属酸化半導体) トランジスター、

2. 基質としてのガラス板上の薄膜トランジスター (TFT)。

【0007】タイプ1の場合に、使用される電気光学効果は通常、動的散乱の効果またはゲスト-ホスト効果である。基板材料として単結晶シリコンを使用すると、ディスプレイの大きさが制限される。これは、種々の部分表示をモジュラー集合させてさへも、接合部分に問題が生じるからである。より有望で好適とされるタイプ2の場合には、使用される電気光学効果は通常、TN効果である。ここで2種の技術に区別される。すなわち化合物半導体、例えばCdSeからなるTFT、または多結晶形または無定形シリコンをベースとするTFTである。後者の技術に関しては、格別の研究努力が世界中でなされている。

【0008】TFTマトリックスは、当該ディスプレイの1枚のガラス板の内側に施され、もう1枚のガラス板の内側は透明な対向電極を担持している。画素電極の大きさと比較すると、TFTは非常に小さく、かつまた目で見て、像に対する有害な効果は有していない。この技術はまた、各フィルター素子が切り換え可能な画素と反対に位置するように、モザイク状の赤色、緑色および青色フィルターを配列した全色コンパティブル画像ディスプレイにまで発展させることができる。

【0009】従来開示されたTFTディスプレイは通常、透過光内で交差偏光子を有するTNセルとして動作し、裏側から照射される。ここで、MLCディスプレイの用語には、集積非線型素子を含むマトリックスディスプレイがいずれも包含される。すなわち能動的マトリックスに加えて、またパルスターまたはダイオード (MIIM=金属-絶縁体-金属) などの受動的素子を含むディスプレイが包含される。

【0010】このタイプのMLCディスプレイは、TV用途に (例えば、ポケット型テレビ受像機) または自動車用または航空機用の高度情報ディスプレイ用に特に適している。コントラストの角度依存性および応答時間に関連する問題に加えて、MLCディスプレイでは、液晶混合物の不適當な抵抗値による問題が生じる (TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H. によるProc. Eurodisplay 84, 1984年9月: A 210~288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, 141頁以降, Paris; STROMER, M. によるProc. Eurodisplay 84, 1984年9月: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, 145頁以降, Paris)。

【0011】この抵抗値が減少するほど、MLCディスプレイのコントラストは悪化する。液晶混合物の抵抗値は一般に、MLCディスプレイの内部表面との相互作用

によって、MLCディスプレイの寿命全体を通じて減少することから、長期間の動作期間にわたり許容される抵抗値を有していなければならないディスプレイにとって、大きい (初期) 抵抗値が非常に重要である。従来開示されているMLC-TNディスプレイの欠点は、それらの比較的小さいコントラスト、比較的大きい視覚角度依存性およびこれらのディスプレイにおいて灰色シェードの生成が困難なことにある。

【0012】EP0474062には、ECB効果に基づくMLCディスプレイが記載されている。この特許に記載されているLC混合物はエステル、エーテルまたはエチル架橋を含む2, 3-ジフルオロフェニル誘導体を基材とするものであり、UVに露光した後に、小さい「電圧保持比」値 (voltage holding ratio) (HR) を有する。

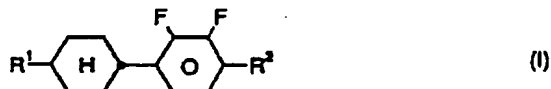
【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、広い動作温度範囲、短い応答時間および低いしきい電圧を有すると同時に、非常に大きい抵抗値を有し、これによって各種の灰色シェードを生成することができる、MLCディスプレイが継続して極めて求められている。本発明の課題は、前記の欠点を有していないか、あるいはこれらの欠点を減少した程度でのみ有すると同時に、非常に大きい抵抗値を有する、ECB効果に基づくMLCディスプレイを提供することにある。

【0014】

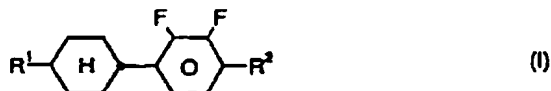
【発明の開示】本発明により、ネマティック液晶混合物が少なくとも1種の下記式Iで表わされる化合物を含有する場合に、この目的が達成されることが見出された:

【化6】



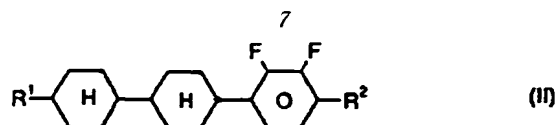
【0015】従って、本発明は、負の誘電異方性を有する極性化合物の混合物を基材とする液晶媒体であって、式I:

【化7】



式中、R¹およびR²はそれぞれ、相互に独立して、Hであるか、または18個までの炭素原子を有する未置換のアルキル基またはアルケニル基であり、この基中に存在する1個のCH₂基または隣接していない2個以上のCH₂基は、-O-、-S-および-C≡C-からなる群から選択される基により置き換えられていてもよい、で表わされる化合物の少なくとも1種を含有し、特に式I:

【化8】



式中、 R^1 および R^2 は上記定義のとおりである、で表わされる化合物の1種または2種以上をさらに含有する液*



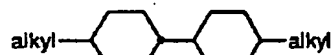
式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ、相互に独立して、請求項1に記載の意味の1つを有する、で表わされる化合物の1種または2種以上をさらに含有する液晶媒体。

b) 式Iおよび式IIから選択される化合物の4種または5種以上ならびに式IIIで表わされる化合物の2種または3種以上から本質的になる媒体。

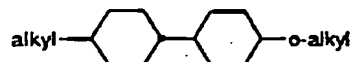
【0017】c) 少なくとも2種の式Iで表わされる化合物を含有する媒体。

d) 全体としての混合物中の式Iで表わされる化合物の割合が、少なくとも15重量%である媒体。

※



(IIIa)



(IIIb)

式中、alkylは C_{1-6} -アルキルである。

h) 15~30重量%の式Iで表わされる化合物の1種または2種以上、30~70重量%の式IIで表わされる化合物の1種または2種以上、および10~50重量%の式IIIで表わされる化合物の1種または2種以上から本質的になる液晶媒体。

【0019】本発明はまた、ECB効果に基づき駆動するアクティブマトリックスアドレスングを含有する電気光学ディスプレイに関し、このディスプレイの特徴は、請求項1~11のいずれか1項に記載の液晶媒体を、誘電体として含有することにある。この液晶混合物は好ましくは、少なくとも60Kのネマティック相範囲および20℃において30mPa/秒の最大粘度を有する。本発明による液晶混合物は、約-0.5~-5の、

* 晶媒体に関するものである。

【0016】好適態様には下記の液晶媒体がある：

a) 式III：

【化9】

10※e) 全体としての混合物中の式IIで表わされる化合物の割合が、少なくとも30重量%である媒体。

f) 全体としての混合物中の式IIIで表わされる化合物の割合が、10~50重量%である媒体。

【0018】g) 下記式IIIaおよび式IIIbから選択される化合物の少なくとも2種を含有する液晶媒体、特に式IIIaで表わされる化合物の少なくとも1種と式IIIbで表わされる化合物の少なくとも1種とを含有する液晶媒体：

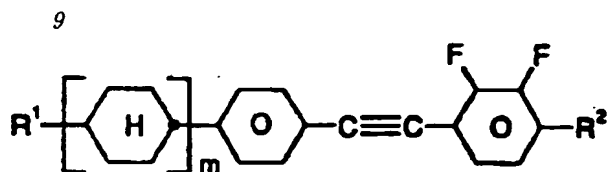
【化10】

特に約-3.0~-4.5の $\Delta\epsilon$ を有する（ここで、 $\Delta\epsilon$ は誘電異方性を表わす）。本発明による液晶混合物の複屈折値 Δn は一般に、0.04~0.10、好ましくは0.05~0.09であり、そして（または）その誘電定数 $\epsilon_{||}$ は、3より大であるかまたは3に等しく、好ましくは3.2~8.5である。

【0020】さらに好ましい態様において、本発明による液晶媒体は、少なくとも1種の式Iで表わされる化合物、少なくとも1種の式IIで表わされる化合物、および少なくとも1種の下記式V~IXで表わされる化合物、を含有する：

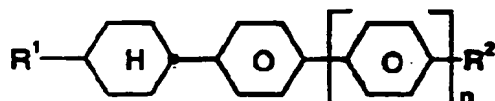
【0021】

【化11】

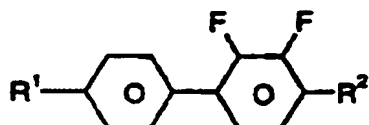


10

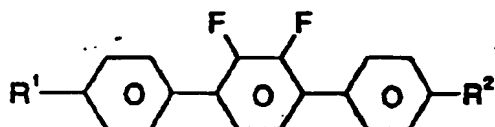
V



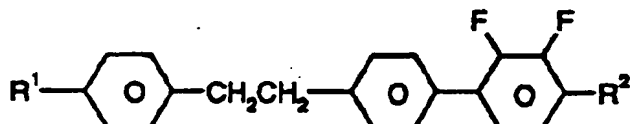
VI



VII



VIII



IX

各式中、 R^1 および R^2 は上記定義のとおりであり、そして m および n はそれぞれ、0 または 1 である。

【0022】特に、本発明による媒体は、1 種または 2 種以上の式 I で表わされる化合物、1 種または 2 種以上の式 II で表わされる化合物、1 種または 2 種以上の式 V ~ IX で表わされる化合物、および 1 種または 2 種以上の式 VI で表わされる化合物から本質的になる。式 V において、 m が 0 である化合物および式 V において、 m が 1 である化合物を含有する媒体は特に好ましい。式 V ~ IX で表わされる化合物の 1 種または 2 種以上を含有する媒体は一般に、0.10 ~ 0.20、好ましくは 0.11 ~ 0.16 の複屈折値を有する。

【0023】特に好適な態様において、本発明による媒体は基本的に、1 種または 2 種以上の式 I で表わされる化合物の 10 ~ 25 重量%、1 種または 2 種以上の式 II で表わされる化合物の 20 ~ 40 重量%、1 種または 2 種以上の式 V で表わされる化合物の 20 ~ 40 重量%、および 1 種または 2 種以上の式 VI で表わされる化合物の 15 ~ 35 重量%、からなる。

【0024】本発明の誘電体はまた、当業者に公知の、刊行物に記載されている添加剤をさらに含有することができる。例えば、0 ~ 15% の多色性染料を添加することができる、さらにまた導電性塩類、好ましくはエチルジメチルドデシルアンモニウム 4-ヘキソキシベンゾエート、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレートまたはクラウンエーテルの錯塩（例えば、Haller 等による Mol. Cryst. Liq. Cryst. 24 巻、249 ~ 258 頁（197 50

3）参照）を添加して、導電性を改善することができ、あるいはまたネマティック相の誘電異方性、粘度および（または）配向を変更する物質を添加することもできる。このような物質は、例えば DE-A 2209127、同 2240864、同 2321632、同 2338281、同 2450088、同 2637430 および同 2853728 に記載されている。

【0025】本発明による液晶媒体の式 I ~ III で表わされる化合物はそれぞれ、公知であるか、またはそれらの製造方法が刊行物に記載の標準的方法に基づくものであることから、当業者により従来技術から容易に誘導することができる。式 I および II に相当する化合物は、例えば WO 89-08633 に記載されている。式 III に相当する化合物は、例えば DE 3321373 に記載されている。式 V に相当する化合物は、例えば WO 88-07514 に記載されている。式 VI で表わされる化合物は、例えば DE 2636684 ($n = 0$) または DE 2927277 ($n = 1$) に記載されている。

【0026】本発明によるディスプレイのネマティック液晶混合物は好ましくは、式 I で表わされる化合物を少なくとも 10% の割合で、特に好ましくは式 I で表わされる化合物を 15 ~ 30% の割合で含有する。本発明によるディスプレイのネマティック液晶混合物は一般に、2 種の成分、A および B を含有し、これらの成分はそれら自体が 1 種または 2 種以上の単独化合物からなる。成分 A は、際立った負の誘電異方性を有しており、当該ネ

11

マティック相に ≤ -0.3 の誘電異方性を付与する。式Iで表わされる化合物と式IIで表わされる化合物とを含有すると好ましい。

【0027】成分Aの割合は、45～100%である。 ≤ -0.8 の $\Delta\epsilon$ 値を有する1種（または2種以上）の単独化合物を、成分Aについて選択すると好ましい。この $\Delta\epsilon$ 値は、全体としての混合物中のA成分の割合が小さいほど、大きい負でなければならない。成分Bは、格別のネマトゲン性を有し、かつまた20℃において、30mm²/秒より高くない粘度、好ましくは25mm²/秒より高くない粘度を有する。

【0028】成分Bを構成する特に好適な単独化合物は、20℃において18mm²/秒より高くない粘度、好ましくは12mm²/秒より高くない粘度を有する、格別に低粘度のネマティック液晶である。成分Bは単変性-ネマティックまたは互変性-ネマティックであり、スメクティック相を有しておらず、かつまた液晶混合物が非常に低温にさらされた場合にも、スメクティック相の発現を防止することができる。例えば、大きいネマトゲン性を有する種々の物質をスメクティック液晶混合物に添加した場合に、スメクティック相の抑制が生じることによって、これらの材料のネマトゲン性を匹敵するものにすることができる。

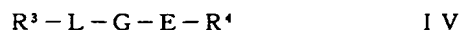
【0029】多くの適当な物質が、刊行物から当業者にとって公知である。特に好適な物質としては、式IIIで表わされる化合物が挙げられる。さらに、これらの液晶相はまた、18種以上の、好ましくは18～25種の成分を含有することができる。本発明の相は好ましくは、式I、IIおよびIIIで表わされる化合物あるいは式I、IIおよびVで表わされる化合物の4～15種、特に5～12種を含有する。式I～IXで表わされる化合物に加えて、その他の成分をまた存在させることができ、このような他の成分は、全体としての混合物の45%までの量で、好ましくは34%までの量、特に10%までの量で存在させることができる。

【0030】その他の成分は好ましくは、ネマティックまたはネマトゲン性物質、特にアゾキシベンゼン化合物、ベンジリデンアニリン化合物、ビフェニル化合物、ターフェニル化合物、フェニルまたはシクロヘキシルベンゾエート化合物、フェニルまたはシクロヘキシルシクロヘキサンカルボキシレート化合物、フェニルシクロヘキサン化合物、シクロヘキシルビフェニル化合物、シクロヘキシルシクロヘキサン化合物、シクロヘキシルナフタレン化合物、1,4-ビス-シクロヘキシルビフェニルまたはシクロヘキシルピリミジン化合物、フェニル-またはシクロヘキシルジオキサン化合物、ハロゲン化されていてもよいスチルベン化合物、ベンジルフェニ

12

ルエーテル化合物、トラン化合物および置換ケイ皮酸化合物からなる群からの公知化合物から選択される。

【0031】この種の液晶相の成分として適当である、最も重要な化合物は、下記式IVで表わされる化合物である：



式中、LおよびEはそれぞれ、1,4-ジ置換ベンゼンおよびシクロヘキサン環、4,4'-ジ置換ビフェニル、フェニルシクロヘキサンおよびシクロヘキシルシクロヘキサン系、2,5-ジ置換ピリミジンおよび1,3-ジオキサン環、2,6-ジ置換ナフタレン、ジ-およびテトラヒドロナフタレン、キナゾリンおよびテトラヒドロキナゾリンからなる群からの炭素環状環系または複素環状環系であり、

【0032】

Gは、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$

$-\text{CH}-\text{CQ}-$ $-\text{CH}=\text{N}(\text{O})-$

$-\text{C}\equiv\text{C}-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$-\text{CO}-\text{O}-$ $-\text{CH}_2-\text{O}-$

$-\text{CO}-\text{S}-$ $-\text{CH}_2-\text{S}-$

$-\text{CH}=\text{N}-$ $-\text{COO}-\text{Phe}-\text{COO}-$

あるいはC-C単結合であり、Qは、ハロゲン、好ましくは塩素であるか、またはQは-CNであり、そしてR³およびR⁴はそれぞれ、18個まで、好ましくは8個までの炭素原子を有するアルキル、アルコキシ、アルカノイルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシであり、あるいはこれらのR³およびR⁴基の一方はまた、CN、NC、NO₂、CF₃、F、ClまたはBrであることができる。

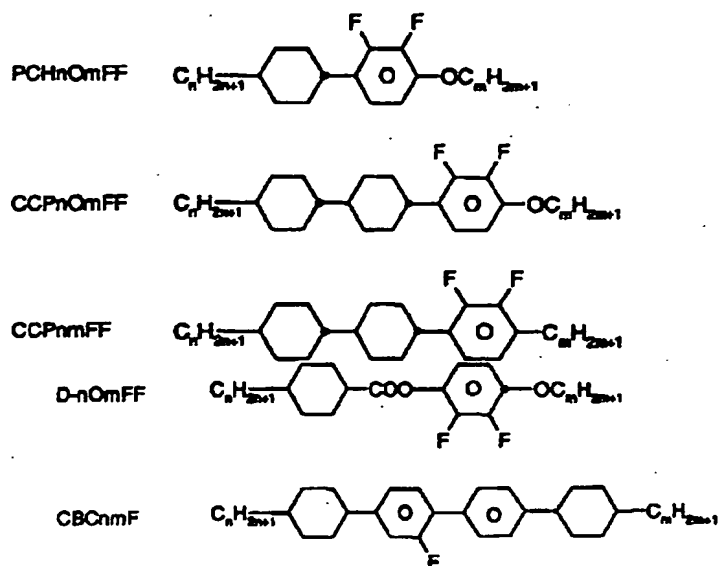
【0033】これらの化合物の大部分において、R³およびR⁴は相互に相違しており、これらの基の一方は通常、アルキル基またはアルコキシ基である。他の種々の提案されている置換基も慣用である。かなりのこのような物質またはその混合物は市販されている。これらの物質はいずれも、刊行物から公知の方法によって製造することができる。本発明による媒体はまた、1種または2種以上の染料をさらに含有することができる。本発明による液晶ディスプレイの構造は、例えばEP-A 0240379に記載されている慣用の構造に相当する。

【0034】

【実施例】以下の例は、本発明を説明するものであって、本発明を制限しようとするものではない。本明細書の全体をとおして、パーセンテージは重量によるものであり、温度はいずれも、摂氏度で示す。

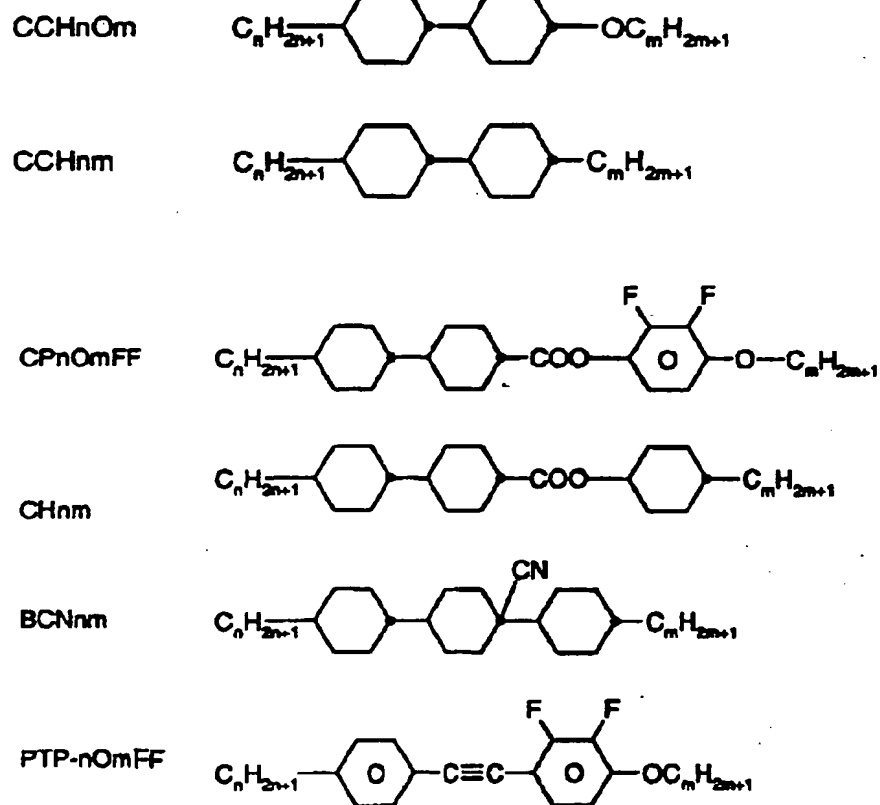
【0035】下記の略語を使用する：

【化12】



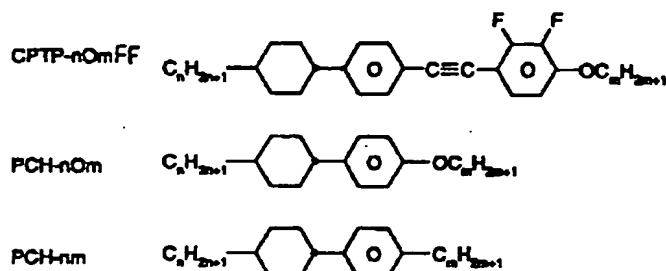
[0036]

[化13]



15

16



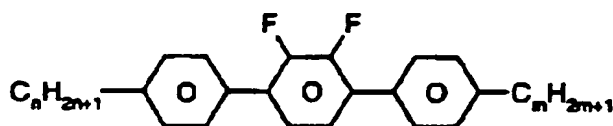
【0037】

10【化14】

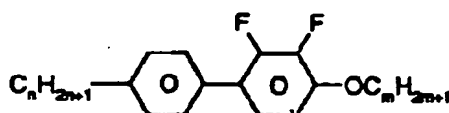
BCH-nm



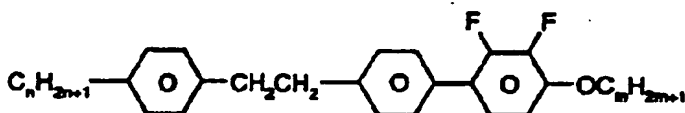
T-nFFm



B-nOmFF



ET-nOmFF



【0038】記載されているしきい電圧値 $V(0, 0)$ 、 $V(10, 0)$ および $V(90, 0)$ は、 $5\mu\text{m}$ の層厚さを有する慣用のECBセルにおいて、 20°C で測定した数値である。さらにまた、 $V(0, 0)$ は、0%の透過度、 0° の視覚角度におけるしきい電圧 $[V]$ を表わし、 $V(10, 0)$ は、10%の透過度、 0° の視覚角度におけるしきい電圧 $[V]$ を表わし、 $V(90, 0)$ は、90%の透過度、 0° の視覚角度におけるしきい電圧 $[V]$ を表わし、

【0039】 Δn は、 20°C および 589nm で測定された光学異方性を表わし、 $\Delta\epsilon$ は、 20°C における誘電異方性を表わし、 c_p は、透明点 $[^\circ\text{C}]$ を表わし、 S は、特性曲線の急峻度を表わし：

【数1】

$$S = \left(\frac{V(90,0)}{V(10,0)} - 1 \right) \times 100$$

【0040】HR(20) は、 20°C における電圧保持率 [%] を表わし、HR(100) は、 100°C における電圧保持率 [%] を表わし、HR(UV) は、UV照射後の電圧保持率 [%] を表わす。しきい電圧の測定に使用されたディスプレイは、 $5\mu\text{m}$ 離れている、2枚の

面平行外側プレートと有し、この外側プレートの内側には、先端にレシチン配向層を有する電極層を有し、そしてこの先端レシチン配向層は、当該液晶に単変性配向をもたらすものである。

【0041】例1

下記の成分からなる混合物を調製する：

PCH-302FF	9.00
PCH-502FF	9.00
CCP-302FF	12.00
CCP-502FF	14.00
CCP-32FF	25.00
CCH-34	10.00
CCH-32	5.00
CCH-301	5.00
CCH-303	6.00
CCH-501	5.00

【0042】この混合物の物理データを表1に示す：

表1

c_p	$+86^\circ\text{C}$
Δn	$+0.0766$
$\Delta\epsilon$	-3.4
ϵ_{\parallel}	3.4

	17
ε_{\perp}	6.8
V (10, 0)	2.24 (DAP)
HR (20)	98.4
HR (100)	83.3
HR (UV)	86.4

【0043】例2

下記の成分からなる液晶相を調製する：

PCH-302FF	12.00
PCH-502FF	11.00
CCP-302FF	14.00
CCP-502FF	15.00
CCP-32FF	24.00
CCH-34	6.00
CCH-32	5.00
CCH-301	4.00
CCH-303	5.00
CCH-501	4.00

【0044】この混合物の物理データを表I Iに示す：

表I I

c p	+86℃
Δn	+0.0804
$\Delta \varepsilon$	-4.0
ε_{\parallel}	3.6
ε_{\perp}	7.6
V (10, 0)	2.08 (DAP)
HR (20)	97.6
HR (100)	80.1
HR (UV)	91.6

【0045】比較例

下記の成分からなる液晶相を調製する：

D-302FF	8.00
D-402FF	8.00
D-502FF	8.00
PCH-301	10.00
CCH-303	15.00
CCH-501	12.00
CP-402FF	4.00
CP-502FF	4.00
CH-33	4.00
CH-35	4.00
CH-43	4.00
CH-45	4.00
BCN-55	11.00

【0046】この混合物の物理データを表I I Iに示す：

表I I I

c p	+98℃
Δn	+0.0678
$\Delta \varepsilon$	-3.5
ε_{\parallel}	3.5

	18
ε_{\perp}	7.0
V (10, 0)	2.32 (DAP)
HR (20)	97.3
HR (100)	67.2
HR (UV)	74.4

【0047】例3

下記の成分からなる液晶相を調製する：

PCH-302FF	10.00
PCH-502FF	10.00
CCP-302FF	12.00
CCP-502FF	13.00
CCP-21FF	4.00
CCP-22FF	4.00
CH-33	5.00
CH-35	5.00
CH-43	5.00
CCH-34	5.00
CCH-35	5.00
CCH-301	6.00
CCH-303	6.00
PCH-301	5.00
PCH-302	5.00

【0048】c p +86℃

Δn	+0.0765
$\Delta \varepsilon$	-3.3
ε_{\perp}	6.6
ε_{\parallel}	3.4

【0049】例4

下記の成分からなる液晶相を調製する：

PCH-302FF	8.00%
PCH-502FF	8.00%
CCP-302FF	12.00%
CCP-502FF	8.00%
CCP-21FF	5.00%
CCP-31FF	5.00%
PCH-302	10.00%
CPTP-302FF	5.00%
CPTP-502FF	5.00%
PTP-302FF	9.00%
PTP-502FF	9.00%
BCH-32	6.00%
PCH-53	10.00%

【0050】この混合物の物理データを表I Vに示す：

表I V

c p	+85℃
Δn	+0.1501
$\Delta \varepsilon$	-4.21
ε_{\parallel}	3.74
ε_{\perp}	7.95
V (10, 0)	2.24 (DAP)

19

【0051】例5

下記の成分からなる液晶相を調製する：

PCH-302FF	12.00
PCH-502FF	11.00
CCP-302FF	14.00
CCP-502FF	15.00
CCP-32FF	24.00
CCH-34	6.00
CCH-35	5.00
CCH-301	4.00
CCH-303	5.00
CCH-501	4.00

【0052】この混合物の物理データを表Vに示す：

表V

c p	+89℃
Δn	+0.0812
$\Delta \epsilon$	-4.07
$\epsilon \parallel$	3.56
$\epsilon \perp$	7.62
V (10, 0)	2.12 (DAP)
HR (20)	97.8
HR (100)	80.5
HR (UV)	91.9

【0053】例6

下記の成分からなる液晶相を調製する：

PCH-302FF	12.00
PCH-502FF	11.00
CCP-302FF	14.00
CCP-502FF	15.00
CCP-31FF	14.00
CCP-22FF	10.00
CCH-34	6.00
CCH-35	5.00
CCH-301	4.00

20

CCH-303 5.00

CCH-501 4.00

【0054】この混合物の物理データを表VIに示す：

表VI

c p	+88℃
Δn	+0.0819
$\Delta \epsilon$	-4.1
$\epsilon \parallel$	3.6
$\epsilon \perp$	7.7
10 V (10, 0)	2.13 (DAP)
HR (20)	98.6
HR (100)	81.1
HR (UV)	92.6

【0055】例7

下記の成分からなる液晶相を調製する：

PCH-302FF	10.00
PCH-502FF	8.00
CCP-302FF	12.00
CCP-502FF	8.00
20 CCP-21FF	5.00
CCP-31FF	5.00
PCH-302	10.00
BCH-32	6.00
PCH-53	8.00
T-3FF3	8.00
ET-502FF	10.00
B-502FF	10.00

【0056】c p +74℃

Δn	+0.1282
30 $\Delta \epsilon$	-4.1
$\epsilon \parallel$	3.8
$\epsilon \perp$	7.9
V (10, 0)	2.19 (DAP)

フロントページの続き

(72)発明者 樽見 和明

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーセ 250

(72)発明者 マティアス・ブレーマー

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーセ 250

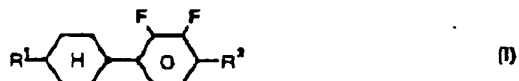
【外国語明細書】

1. Title of Invention

Liquid-crystalline medium

2. Claims

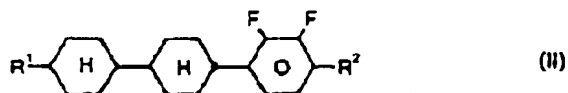
1. Liquid-crystalline medium based on a mixture of polar compounds having negative dielectric anisotropy, characterized in that it contains at least 1 compound of the formula I



in which R^1 and R^2 are each, independently of one another,

H, an unsubstituted alkyl or alkenyl radical having up to 18 carbon atoms in which one or more non-adjacent CH_2 groups may be replaced by a radical selected from the group consisting of -O-, -S- and -C≡C-.

2. Medium according to Claim 1, characterized in that it additionally contains one or more compounds of the formula II:



in which R^1 and R^2 are as defined above.

3. Medium according to Claim 1 or 2, characterized in that it additionally contains one or more compounds of the formula III:



in which R^1 and R^2 each, independently of one another,

have one of the meanings given in Claim 1.

4. Medium according to at least one of Claims 1 to 3, characterized in that it essentially comprises 4 or more compounds selected from the formulae I and II and two or more compounds of the formula III.

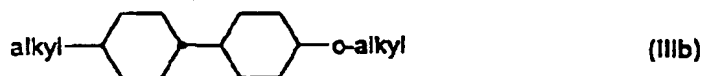
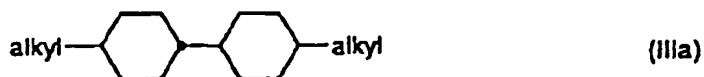
5. Medium according to at least one of Claims 1 to 4, characterized in that it contains at least 2 compounds of the formula I.

6. Medium according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the proportion of compounds of the formula I in the mixture as a whole is at least 15 % by weight.

7. Medium according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the proportion of compounds of the formula II in the mixture as a whole is at least 30 % by weight.

8. Medium according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the proportion of compounds of the formula III in the mixture as a whole is from 10 to 50 % by weight.

9. Liquid-crystalline medium according to Claim 3, characterized in that it contains at least 3 compounds selected from the formulae IIIa and IIb



in which

alkyl is C₁₋₆-alkyl.

10. Liquid-crystalline medium according to Claim 9, characterized in that it contains at least 1 compound of the formula IIIa and at least 1 compound of the formula IIb.

11. Liquid-crystalline medium according to one of Claims 1 to 10, characterized in that it essentially

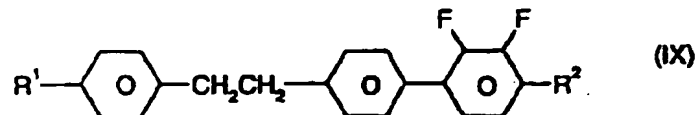
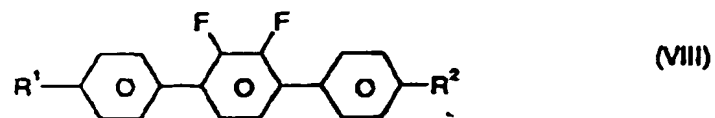
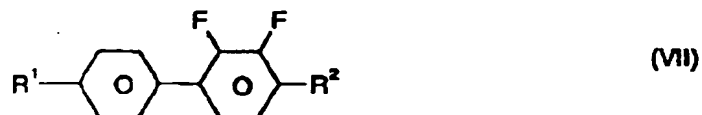
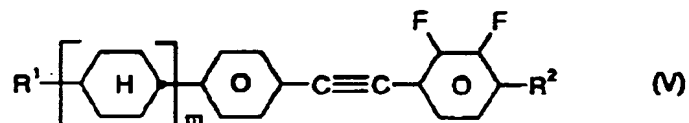
comprises

15-30 % by weight of one or more compounds of the formula I,

30-70 % by weight of one or more compounds of the formula II and

10-50 % by weight of one or more compounds of the formula III.

12. Liquid-crystalline medium according to Claim 1 or 2, characterized in that it additionally contains one or more compounds selected from the formulae V to IX:

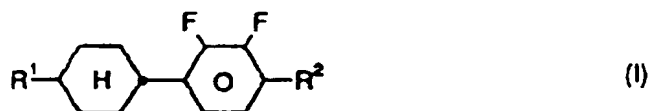


in which R^1 and R^2 are as defined above, and m and n are each 0 or 1.

13. Electro-optical display having active matrix addressing based on the ECB effect, characterized in that it contains, as dielectric, a liquid-crystalline medium according to one of Claims 1 to 12.

3. Detailed Explanation of the Invention

The invention relates to a liquid-crystalline medium based on a mixture of polar compounds having negative dielectric anisotropy, which contains at least 1 compound of the formula I



in which R^1 and R^2 are each, independently of one another,

H, an unsubstituted alkyl or alkenyl radical having up to 18 carbon atoms in which one or more non-adjacent CH_2 groups may be replaced by a radical selected from the group consisting of -O-, -S- and -C≡C-,

in particular for electro-optical displays having active matrix addressing based on the ECB effect.

The principle of electrically controlled birefringence, the ECB effect, or the DAP effect (deformation of aligned phases) was described for the first time in 1971 (M. F. Schieckel and K. Fahrenschon, "Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912). This was followed by papers by J. F. Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193) and G. Labrunie and J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869).

Papers by J. Robert and F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30), J. Duchene (Displays 7 (1986), 3) and H. Schadt (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244) have shown that liquid-crystalline phases must have high values for the ratio between the elastic constants K_2/K_1 , high values for the optical anisotropy n and values for the dielectric anisotropy of -0.5 to -5 in order to be usable for high-information display elements based on the ECB effect. Electro-optical display elements based on the

ECB effect have homeotropic edge alignment.

The industrial application of this effect in electro-optical display elements requires LC phases which must satisfy a multiplicity of requirements. Particularly important here are chemical resistance to moisture, air and physical effects such as heat, radiation in the infra-red, visible and ultra-violet regions and direct and alternating electrical fields. Furthermore, LC phases which can be used industrially need a liquid-crystalline mesophase in a suitable temperature range and low viscosity.

None of the series of compounds having a liquid-crystalline mesophase which have been disclosed hitherto includes a single compound which meets all these requirements. Generally, therefore, mixtures of from two to 25, preferably from three to 18, compounds are prepared to give substances which can be used as LC phases. However, ideal phases cannot easily be produced in this way, since liquid-crystal materials having substantially negative dielectric anisotropy and adequate long-term stability were hitherto not available.

Matrix liquid-crystal displays (MLC displays) are known. Examples of nonlinear elements which can be used to individually switch the individual pixels are active elements (i.e. transistors). This is then referred to as an "active matrix", and a differentiation can be made between two types:

1. MOS (metal oxide semiconductor) transistors on silicon wafers as substrate,
2. Thin-film transistors (TFT) on a glass plate as substrate.

In the case of type 1, the electro-optical effect used is usually dynamic scattering or the guest-host effect. The use of monocrystalline silicon as substrate material restricts the display size, since even the modular assembly of various part-displays results in

problems at the joins.

In the case of the more promising type 2, which is preferred, the electro-optical effect used is usually the TN effect. A distinction is made between two technologies: TFTs comprising compound semi-conductors, such as, for example, CdSe, or TFTs based on polycrystalline or amorphous silicon. Intensive research efforts are being made worldwide in the latter technology.

The TFT matrix is applied to the inside of one glass plate of the display, while the inside of the other glass plate carries the transparent counterelectrode. Compared with the size of the pixel electrode, the TFT is very small and has virtually no adverse effect on the image. This technology can also be extended to fully colour-compatible image displays, in which a mosaic of red, green and blue filters is arranged in such a manner that each filter element is located opposite a switchable pixel.

The TFT displays disclosed hitherto usually operate as TN cells with crossed polarizers in transmitted light and are illuminated from the back.

The term MLC display here covers any matrix display containing integrated nonlinear elements, i.e. in addition to the active matrix, also displays containing passive elements such as varistors or diodes (MIM = metal-insulator-metal).

MLC displays of this type are particularly suitable for TV applications (for example pocket TV sets) or for high-information displays in automobile or aircraft construction. In addition to problems with respect to the angle dependence of the contrast and the response times, difficulties occur in MLC displays due to inadequate resistivity of the liquid-crystal mixtures [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television

Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. As the resistance decreases, the contrast of an MLC display worsens. Since the resistivity of the liquid-crystal mixture generally decreases over the life of an MLC display due to interaction with the internal surfaces of the display, a high (initial) resistance is very important for displays which must have acceptable resistance values over a long operating period.

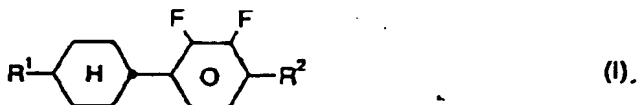
The disadvantage of the MLC-TN displays disclosed hitherto is due to their comparatively low contrast, the relatively high viewing angle dependance and the difficulty of producing grey shades in these displays.

EP 0 474 062 discloses MLC displays based on the ECB effect. The LC mixtures described therein are based on 2,3-difluorophenyl derivatives containing an ester, ether or ethyl bridge and have low values for the "voltage holding ratio" (HR) after exposure to UV.

Thus, there continues to be a great demand for MLC displays having very high resistivity at the same time as a wide operating temperature range, short response times and low threshold voltage, with the aid of which various grey shades can be produced.

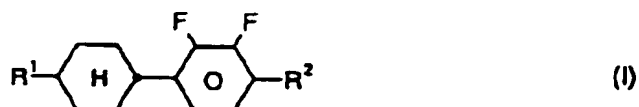
The invention has the object of providing MLC displays based on the ECB effect which do not have the abovementioned disadvantages, or do so only to a reduced extent, and at the same time have very high resistivities.

It has now been found that this object can be achieved if nematic liquid-crystal mixtures containing at least one compound of the formula I



The invention thus relates to a liquid-crystalline medium based on a mixture of polar compounds having negative dielectric anisotropy, which contains at least

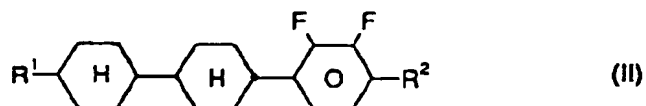
1 compound of the formula I



in which R^1 and R^2 are each, independently of one another,

H , an unsubstituted alkyl or alkenyl radical having up to 18 carbon atoms in which one or more non-adjacent CH_2 groups may be replaced by a radical selected from the group consisting of $-O-$, $-S-$, and $-C\equiv C-$,

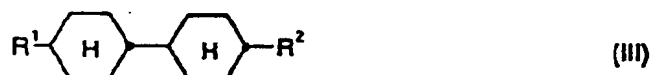
in particular additionally containing one or more compounds of the formula II



in which R^1 and R^2 are as defined above.

Preferred embodiments are:

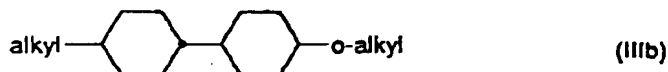
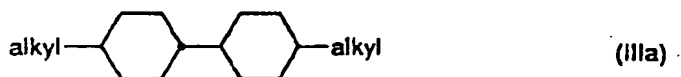
a) A medium which additionally contains one or more compounds of the formula III:



in which

R^1 and R^2 each, independently of one another, have one of the meanings given in Claim 1.

- b) A medium which essentially comprises 4 or more compounds selected from the formulae I and II and two or more compounds of the formula III.
- c) A medium containing at least 2 compounds of the formula I.
- d) A medium in which the proportion of compounds of the formula I in the mixture as a whole is at least 15 % by weight.
- e) A medium in which the proportion of compounds of the formula II in the mixture as a whole is at least 30 % by weight.
- f) A medium in which the proportion of compounds of the formula III in the mixture as a whole is from 10 to 50 % by weight.
- g) A liquid-crystalline medium containing at least 2 compounds selected from the formulae IIIa and IIIb



in which

alkyl is C_{1-6} -alkyl, in particular containing at least 1 compound of the formula IIIa and at least 1 compound of the formula IIIb.

- h) A liquid-crystalline medium essentially comprising:
15-30 % by weight of one or more compounds of the

formula I,

30-70 % by weight of one or more compounds of the formula II and

10-50 % by weight of one or more compounds of the formula III.

The invention furthermore relates to an electro-optical display having active matrix addressing based on the ECB effect, characterized in that it contains, as dielectric, a liquid-crystalline medium according to one of Claims 1 to 11.

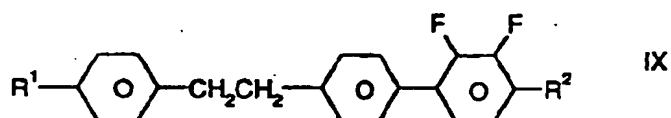
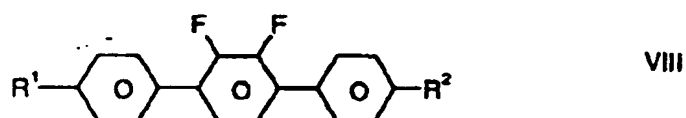
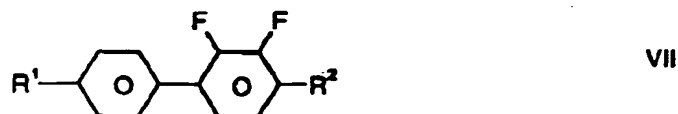
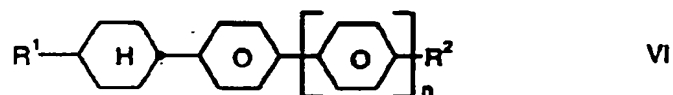
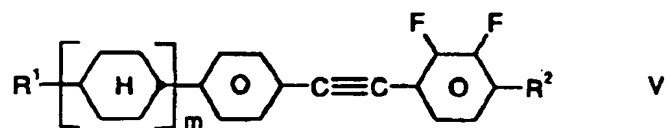
The liquid-crystal mixture preferably has a nematic phase range of at least 60 K and a maximum viscosity of 30 mPa.s at 20°C.

The liquid-crystal mixture according to the invention has a $\Delta\epsilon$ of from about -0.5 to -5, in particular from about -3.0 to -4.5, where $\Delta\epsilon$ denotes the dielectric anisotropy.

The birefringence Δn in the liquid-crystal mixture is generally between 0.04 and 0.10, preferably between 0.05 and 0.09, and/or the dielectric constant $\epsilon_{||}$ is greater than or equal to 3, preferably from 3.2 to 8.5.

In a further preferred embodiment, the media according to the invention contain

- at least one compound of the formula I,
- at least one compound of the formula II, and
- at least one compound selected from the formulae V to IX



in which

R^1 and R^2 are as defined above, and

m and n are each 0 or 1.

In particular, the media essentially comprise

- one or more compounds of the formula I,
- one or more compounds of the formula II,
- one or more compounds of the formulae V to IX, and
- one or more compounds of the formula VI.

Media containing compounds of the formula V in which m is 0 and compounds of the formula V in which m is 1 are particularly preferred.

Media containing one or more compounds of the formulae V to IX generally have birefringence values of between 0.10 and 0.20, preferably between 0.11 and 0.16.

In a particularly preferred embodiment, the media

according to the invention essentially comprise:

10-25 % by weight of one or more compounds of the formula I,

20-40 % by weight of one or more compounds of the formula II,

20-40 % by weight of one or more compounds of the formula V and

15-35 % by weight of one or more compounds of the formula VI.

The dielectrics may also contain further additives known to the person skilled in the art and described in the literature. For example, 0-15 % of pleochroic dyes can be added, furthermore conductive salts, preferably ethyldimethyldodecylammonium 4-hexoxybenzoate, tetrabutylammonium tetraphenylborate or complex salts of crown ethers (cf. for example, Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Volume 24, pages 249-258 (1973)) in order to improve the conductivity or substances can be added in order to modify the dielectric anisotropy, the viscosity and/or the alignment of the nematic phases. Such substances are described, for example, in DE-A 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430 and 28 53 728.

The individual components of the formulae I to III of the liquid-crystal phases according to the invention are either known or their methods of preparation can easily be derived from the prior art by a person skilled in the relevant art, since they are based on standard methods described in the literature.

Corresponding compounds of the formulae I and II are described, for example, in WO 89-08633.

Corresponding compounds of the formula III are described, for example, in DE 33 21 373.

Corresponding compounds of the formula V are described, for example, in WO 88/07514.

The compounds of the formula VI are described, for example, in DE 26 36 684 (n = 0) or DE 29 27 277

(n = 1).

The nematic liquid-crystal mixtures of the displays according to the invention preferably contain at least 10 % of compounds of the formula I, particularly preferably from 15 to 30 % of compounds of the formula I.

The nematic liquid-crystal mixtures in the displays according to the invention generally contain two components A and B, which themselves comprise one or more individual compounds.

Component A has a significantly negative dielectric anisotropy and gives the nematic phase a dielectric anisotropy of ≤ -0.3 . It preferably contains compounds of the formulae I and II.

The proportion of component A is between 45 and 100 %.

One (or more) individual compounds which have a $\Delta\epsilon$ value of ≤ -0.8 are preferably selected for component A. This value must be more negative the smaller the proportion of A in the mixture as a whole.

Component B has pronounced nematogeneity and a viscosity of not more than $30 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, preferably not more than $25 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ at 20°C .

Particularly preferred individual compounds of component B are extremely low-viscosity nematic liquid crystals having a viscosity of not more than $18 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, preferably not more than $12 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ at 20°C . Component B is monotropic- or enantiotropic-nematic, has no smectic phases and can prevent the occurrence of smectic phases in liquid-crystal mixtures down to very low temperatures. For example, if various materials of high nematogeneity are added to a smectic liquid-crystal mixture, the nematogeneity of these materials can be compared by means of the resulting degree of suppression of smectic phases.

A multiplicity of suitable materials are known to the person skilled in the art from the literature. Particular preference is given to the compounds of the formula III.

In addition, these liquid-crystal phases can also contain more than 18 components, preferably from 18 to 25

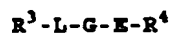
components.

The phases preferably contain 4 to 15, in particular 5 to 12, compounds of the formulae I, II and III or I, II, V and VI.

In addition to compounds of the formulae I to IX, other constituents may also be present, for example in an amount of up to 45 % of the mixture as a whole, but preferably up to 34 %, in particular up to 10 %.

The other constituents are preferably selected from nematic or nematogenic substances, in particular known substances, from the classes consisting of the azoxybenzenes, benzyldeneanilines, biphenyls, terphenyls, phenyl or cyclohexyl benzoates, phenyl or cyclohexyl cyclohexanecarboxylates, phenylcyclohexanes, cyclohexylbiphenyls, cyclohexylcyclohexanes, cyclohexylnaphthalenes, 1,4-bis-cyclohexylbiphenyls or cyclohexylpyrimidines, phenyl- or cyclohexyldioxanes, optionally halogenated stilbenes, benzyl phenyl ethers, tolans and substituted cinnamic acids.

The most important compounds which are suitable as components of liquid-crystalline phases of this type can be characterized by the formula IV



IV

in which L and E are each a carbocyclic or heterocyclic ring system from the group comprising 1,4-disubstituted benzene and cyclohexane rings, 4,4'-disubstituted biphenyl, phenylcyclohexane and cyclohexylcyclohexane systems, 2,5-disubstituted pyrimidine and 1,3-dioxane rings, 2,6-disubstituted naphthalene, di- and tetrahydronaphthalene, quinazoline and tetrahydroquinazoline,

G is	-CH=CH-	-N(O)=N-
	-CH-CO-	-CH=N(O)-
	-CC-	-CH ₂ -CH ₂ -
	-CO-O-	-CH ₂ -O-
	-CO-S-	-CH ₂ -S-
	-CH=N-	-COO-Phe-COO-

or a C-C single bond, Q is halogen, preferably chlorine, or -CN, and R³ and R⁴ are each alkyl, alkoxy, alkanoyloxy or alkoxy-carbonyloxy having up to 18, preferably up to 8 carbon atoms, or one of these radicals is alternatively CN, NC, NO₂, CF₃, F, Cl or Br.

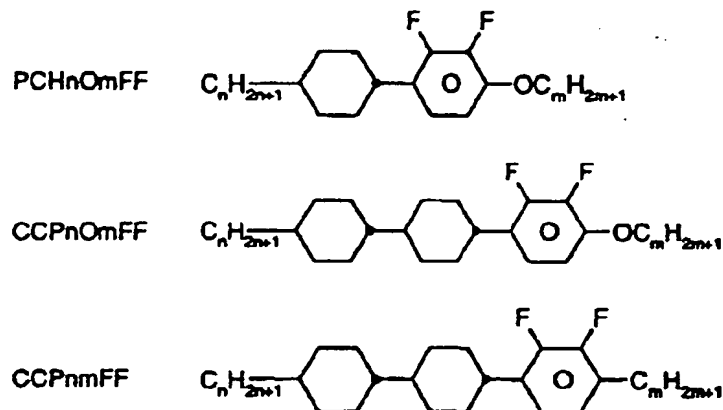
In most of these compounds R³ and R⁴ are different from one another, one of these radicals usually being an alkyl or alkoxy group. Other variants of the proposed substituents are also common. Many such substances or mixtures thereof are commercially available. All these substances can be prepared by methods which are known from the literature.

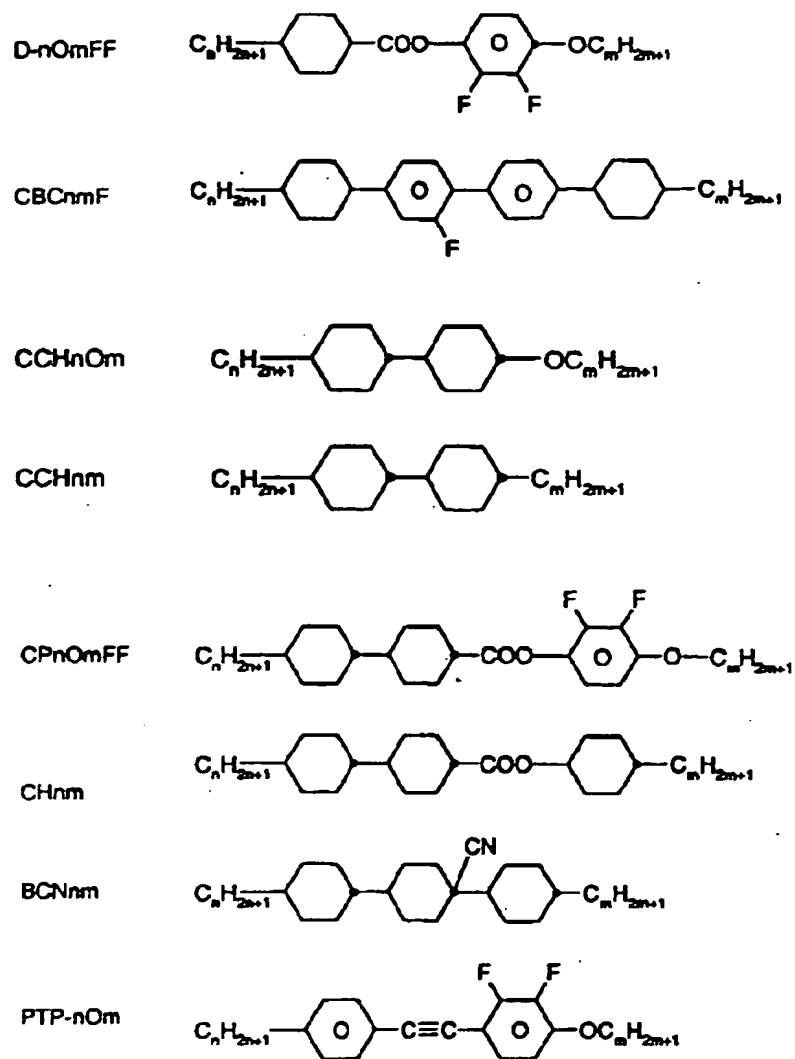
The media according to the invention may furthermore contain one or more dyes.

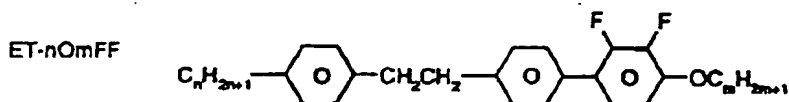
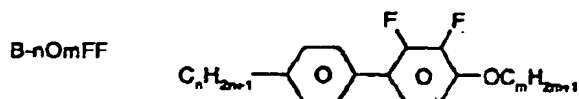
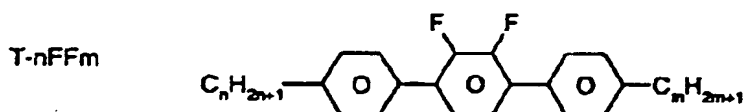
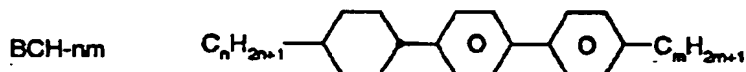
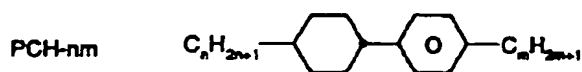
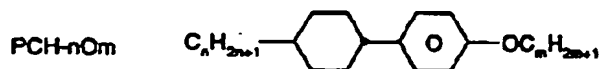
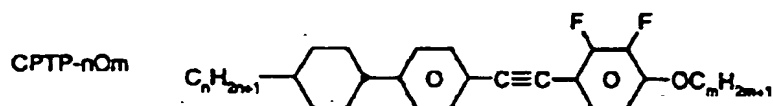
The structure of the liquid-crystal displays according to the invention corresponds to the conventional geometry, as described, for example, in EP-A 0 240 379.

The examples below are intended to illustrate the invention without representing a limitation. Above and below, percentages are by weight; all temperatures are given in degrees celsius.

The following abbreviations are used:







The threshold voltage values $V(0,0)$, $V(10,0)$ and $V(90,0)$ stated were measured in a conventional ECB cell having a layer thickness of $5\text{ }\mu\text{m}$ at 20°C .

In addition:

- $V(0,0)$ denotes the threshold voltage [V] at 0 % transmission, viewing angle 0°
- $V(10,0)$ denotes the threshold voltage [V] at 10 % transmission, viewing angle 0°
- $V(90,0)$ denotes the threshold voltage [V] at 90 % transmission, viewing angle 0°

Δn denotes the optical anisotropy measured at 20°C and 589 nm

$\Delta \epsilon$ denotes the dielectric anisotropy at 20°C

c_p denotes the clearing point [°C]

S denotes the steepness of the characteristic line

$$S = \frac{V(90,0)}{V(10,0)} - 1 \cdot 100$$

HR (20) denotes the voltage holding ratio at 20°C [%]

HR (100) denotes the voltage holding ratio at 100°C [%]

HR (UV) denotes the voltage holding ratio after UV irradiation [%]

The display used for measurement of the threshold voltage has two plane-parallel outer plates at a separation of 5 mm and, on the inside of the outer plates, electrode layers with lecithin alignment layers on top which cause a homeotropic alignment of the liquid crystals.

Example 1

A mixture is prepared which comprises

PCH-302FF	9.00
PCH-502FF	9.00
CCP-302FF	12.00
CCP-502FF	14.00
CCP-32FF	25.00
CCH-34	10.00
CCH-32	5.00
CCH-301	5.00
CCH-303	6.00
CCH-501	5.00

whose physical data are shown in Table I.

Table I

cp	+86°C
Δn	+0.0766
$\Delta \epsilon$	-3.4
ϵ_{\parallel}	3.4
ϵ_{\perp}	6.8
V(10,0)	2.24(DAP)
HR(20)	98.4
HR(100)	83.3
HR(UV)	86.4

Example 2

A liquid-crystalline phase is prepared which comprises

PCH-302FF	12.00
PCH-502FF	11.00
CCP-302FF	14.00
CCP-502FF	15.00
CCP-32FF	24.00
CCH-34	6.00
CCH-32	5.00
CCH-301	4.00
CCH-303	5.00
CCH-501	4.00

whose physical data are shown in Table II.

Table II

cp	+86°C
Δn	0.0804
$\Delta \epsilon$	-4.0
ϵ_{\parallel}	3.6
ϵ_{\perp}	7.6
V(10,0)	2.08(DAP)
HR(20)	97.6
HR(100)	80.1
HR(UV)	91.6

Comparative example

A liquid-crystalline phase is prepared which comprises

D-302FF	8.00
D-402FF	8.00
D-502FF	8.00
PCH-301	10.00
CCH-303	15.00
CCH-501	12.00
CP-402FF	4.00
CP-502FF	4.00
CH-33	4.00
CH-35	4.00
CH-43	4.00
CH-45	4.00
BCN-55	11.00

whose physical data are shown in Table III.

Table III

cp	+98°C
Δn	0.0678
$\Delta \epsilon$	-3.5
ϵ_{\parallel}	3.5
ϵ_{\perp}	7.0
V(10,0)	2.32 (DAF)
HR(20)	97.3
HR(100)	67.2
HR(UV)	74.4

Example 3

A liquid-crystalline phase is prepared:

PCH-302FF	10.00	cp	+86°C
PCH-502FF	10.00	Δn	0.0765
CCP-302FF	12.00	$\Delta \epsilon$	-3.3
CCP-502FF	13.00	ϵ_{\perp}	6.6
CCP-21FF	4.00	ϵ_{\parallel}	3.4
CCP-22FF	4.00		
CH-33	5.00		
CH-35	5.00		
CH-43	5.00		
CCH-34	5.00		
CCH-35	5.00		
CCH-301	6.00		
CCH-303	6.00		
PCH-301	5.00		
PCH-302	5.00		

Example 4

A liquid-crystalline phase is prepared:

PCH-302FF	8.00 %
PCH-502FF	8.00 %
CCP-302FF	12.00 %
CCP-502FF	8.00 %
CCP-21FF	5.00 %
CCP-31FF	5.00 %
PCH-302	10.00 %
CPTP-302FF	5.00 %
CPTP-502FF	5.00 %
PTP-302FF	9.00 %
PTP-502FF	9.00 %
BCH-32	6.00 %
PCH-53	10.00 %

whose physical properties are given in Table IV:

Table IV

cp	+85°C
Δn	+0.1501
$\Delta \epsilon$	-4.21
ϵ_{\parallel}	3.74
ϵ_{\perp}	7.95
V(10,0)	2.24 (DAP)

Example 5

A liquid-crystalline phase is prepared which comprises

PCH-302FF	12.00
PCH-502FF	11.00
CCP-302FF	14.00
CCP-502FF	15.00
CCP-32FF	24.00
CCH-34	6.00
CCH-35	5.00
CCH-301	4.00
CCH-303	5.00
CCH-501	4.00

whose physical data are shown in Table V.

Table V

cp	+89°C
Δn	0.0812
$\Delta \epsilon$	-4.07
ϵ_{\parallel}	3.56
ϵ_{\perp}	7.62
V(10,0)	2.12 (DAP)
HR(20)	97.8
HR(100)	80.5
HR(UV)	91.9

Example 6

A liquid-crystalline phase is prepared which comprises

PCH-302FF	12.00
PCH-502FF	11.00
CCP-302FF	14.00
CCP-502FF	15.00
CCP-31FF	14.00
CCP-22FF	10.00
CCH-34	6.00
CCH-35	5.00
CCH-301	4.00
CCH-303	5.00
CCH-501	4.00

whose physical data are shown in Table VI.

Table VI

cp	+88°C
Δn	0.0819
$\Delta \epsilon$	-4.1
$\epsilon_{ }$	3.6
ϵ_{\perp}	7.7
V(10,0)	2.13(DAP)
HR(20)	98.6
HR(100)	81.1
HR(UV)	92.6

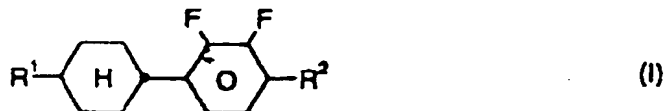
Example 7

A liquid-crystalline phase is prepared:

PCH-302FF	10.00	CP	+74°C
PCH-502FF	8.00	Δn	+0.1282
CCP-302FF	12.00	$\Delta \epsilon$	-4.1
CCP-502FF	8.00	$\epsilon_{ }$	3.8
CCP-21FF	5.00	ϵ_{\perp}	7.9
CCP-31FF	5.00	$V_{(10,0)}$	2.19 (DAP)
PCH-302	10.00		
BCH-32	6.00		
PCH-53	8.00		
T-3FF3	8.00		
ET-502FF	10.00		
B-502FF	10.00		

1. Abstract

The invention relates to a liquid-crystalline medium based on a mixture of polar compounds having negative dielectric anisotropy, which contains at least 1 compound of the formula I



in which R^1 and R^2 are each, independently of one another,

H, an unsubstituted alkyl or alkenyl radical having up to 18 carbon atoms in which one or more non-adjacent CH_2 groups may be replaced by a radical selected from the group consisting of -O-, -S-, and -C≡C-,

and the use thereof for active matrix displays based on the ECB effect.